
Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei Csoportja és a
Magyar Kémikusok Egyesülete rendezvénye

XLI.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Előadás összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza

Szeged, 2018. október 15-17.

Szerkesztették:

Ádám Anna Adél,

Kocsis Marianna

SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Lektorálta:

Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár

a Magyar Kémikusok Egyesületének főtitkára

SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

ISBN 978-963-9970-95-3

Ni(OH)₂ HIDRAZINOS REDUKCIÓJÁVAL ELŐÁLLÍTOTT Ni NANORÉSZECSKÉK JELLEMZÉSE ÉS KATALITIKUS AKTIVITÁSA

Lantos Szilvia¹, Musza Katalin¹, Szabados Márton¹, Ádám Adél¹, Pásztor Tibor¹, Sipos Pál², Pálínkó István¹

¹Szegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8

²Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

Munkánk során nikkelt nanorészecskéket állítottunk elő nikkelt-hidroxid hidrazinos redukciójával. A keletkező nanorészecskék katalitikus tulajdonságait a Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakcióval vizsgáltuk. A prekursor és a Ni nanorészecskék szerkezetét többféle módszerrel vizsgáltuk: röntgendiffraktoometriával (XRD), dinamikus fényszórásméréssel (DLS) és pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM).

Bevezetés

A nanotechnológia viszonylag fiatal tudománya kiemelkedő népszerűsége miatt az utóbbi évtizedekben. A nanorészecskék különleges fizikai és kémiai tulajdonságai igen sokrétű alkalmazást és felhasználást tesznek lehetővé. Legfontosabb tulajdonságuk nagy fajlagos felületük, melynek legtöbb értékes és rendhagyó jellemzőjüket köszönhetik, emellett még érdemes megemlíteni nagy optikai és kémiai aktivitásukat is. Tulajdonságaik széles skálájának hála szinte minden tudományterületen megtalálhatók a nanorészecskék. Arany nanorészecskéket alkalmaznak például a rákdiagnosztikában is, amely a lokalizált felszíni plazmarezonanciának nevezett spektroszkópiai jelenségen alapul.^[1] Az elektronikában szintén fontosak a fém nanorészecskék, hiszen a hővezetőképességük sokszorosa a folyadék vagy szilárd tömbi fázisoknak. Ennek kihasználása érdekében lehetséges a nanofolyadékok gyártása, amely valamilyen oldószerben (pl. etilén-glikolban) diszpergált fém nanorészecskékből áll.^[2] A nanorészecskék tulajdonságait karakterisztikájuk befolyásolja, utóbbiakat négy különböző csoportba lehet sorolni: morfológia, szerkezet, részecskeméret és felszíni, illetve optikai karakterisztika. A legtöbb tulajdonságukat a morfológia befolyásolja.^[3]

A nanorészecskéket sokféle módon lehetséges előállítani, ezeket a módszereket két nagy csoportba oszthatjuk: top-down, illetve bottom-up eljárások. A top-down módszereknél, egy nagyobb, tömbi fázisból indulunk ki, amelyből a megfelelő módszerrel (pl. mechanikai őrlés, lézerabláció, fotolitográfia, stb.) kisebb részecskéket hozunk létre, kialakítva a megfelelő méretű nanorészecskéket a folyamat végére.^[4] Erre jó példa a mechanokémiai szintézis, amelynek előnye a többi módszerhez képest az, hogy enyhébb reakciókörülményekre van szükség a nanorészecske előállításához, illetve a folyamat jobban kontrollálható. Hátránya viszont az, hogy egyenletlenebb méreteloszlású terméket kapunk.^[5] A bottom-up halmazba tartozó módszerek esetén a célrészecskénél kisebb mérettartományból indulva építkezünk, amíg el nem érjük a kívánt méretű nanorészecskét (pl. szedimentációs és redukációs módszerek, szol-gél technika, biológiai módszerek, stb.).^[4] A biológiai bottom-up módszerekre egy nagyon érdekes példa az arany nanorészecskék szintézise élő *Medicago sativa* (alfafa) növényben.^[7]

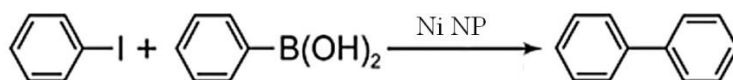
Kísérleteink során nikkelt nanorészecskéket állítottunk elő előőrölt nikkelt-hidroxid hidrazinos redukciójával. Azt vizsgáltuk, hogy a nikkelt-hidroxid őrlésének van-e, illetve, ha van, milyen a hatása a belőle előállított nikkelt nanorészecskék szerkezetére és katalitikus tulajdonságaira.

Kísérleti rész

Munkánkkal kapcsolatosan már voltak előzetes eredmények, a kutatócsoportunkban különböző nikkelt-sókból kiindulva hidrazinos redukcióval^[7] sikeresen állítottak elő nikkelt nanorészecskéket.^[8] Már végeztek előkísérleteket a prekursor őrlésének hatását vizsgálva a belőle előállított nikkelt nanorészecskék tulajdonságaira. Ezek az előkísérletek szolgáltak alapul a mi munkánknak, ahol a Ni(OH)₂ őrlési idejének hatását vizsgáltuk a belőle keletkező nikkelt nanorészecskék tulajdonságaira, különös tekintettel a katalitikus tulajdonságokra.

Kísérleteink első lépése a nikkelt-hidroxid őrlése volt. 0,6 g mintát őrltünk rázómalomban 12 Hz-es, állandó frekvencián, 5, 15, 30, 60, 90, 120, ill. 240 perc időtartamokon keresztül. A kapott őrléményt ezután hidrazinos redukcióval alakítottuk át nikkelt nanorészecskékké. 2,8 mmol (0,26 g) nikkelt-hidroxidhoz adtunk 56 mmol (2,8 g) hidrazint, valamint 25 cm³ etanolt. A reakció 50 °C-on, 2 órán keresztül zajlott állandó kevertetés mellett. A szintézis befejeztével a keletkezett terméket szűrtük, majd desztillált vízzel és acetonnal mostuk. A mintákat inert atmoszféra alatt tároltuk felhasználásukig.

A szintetizált nikkelt nanorészecskék katalitikus tulajdonságait egy Suzuki-Miyaura keresztkapcsolási reakcióban vizsgáltuk:



A reakció során 1 mmol (0,2041 g) jódbenzolból és 1,2 mmol (0,1463 g) fenilbórsavból indultunk ki, a reakcióközeg 5 mL dimetil-formamid (DMF) és 1 mL desztillált víz elegye volt. Bázisként 2 mmol (0,276 g) kálium-karbonátot adtunk az elegyhez. A katalizátorból mintánként 0,15 mmol-t (8,8 mg) mértünk a reakcióelegyhez. A reakció 24 órán keresztül, reflux segítségével zajlott. A reakció követésére gázkromatográfot (Hewlett-Packard 5890 Series II) használtunk, belső standardként etanolt alkalmaztunk.

A primer részecskeméret meghatározására egy Rigaku Miniflex II röntgen diffraktométert használtunk. A 2θ tartomány 5° -tól 80° -ig terjedt, a szkennelési sebesség pedig $4^\circ/\text{perc}$ volt. $\text{CuK}\alpha$ sugárzást alkalmaztunk, melynek hullámhossza $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$.

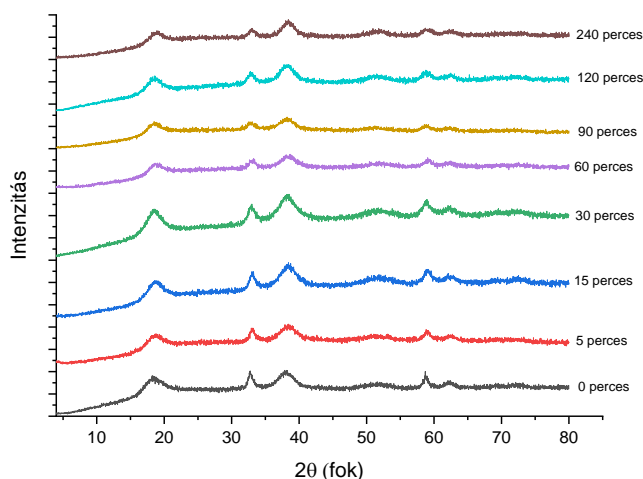
A részecskék aggregációját (az átlagos méreteloszlást) egy Malver NanoZS DLS műszerrel vizsgáltuk, melynek fényforrása egy 4mW-os hélium-neon lézer volt. A vizsgálandó mintákat etilén-glikolban szuszpendáltattuk.

A prekursor és a Ni nanorészecskék morfológiáját egy Hitachi S-4700-as pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk.

Eredmények és értékelésük

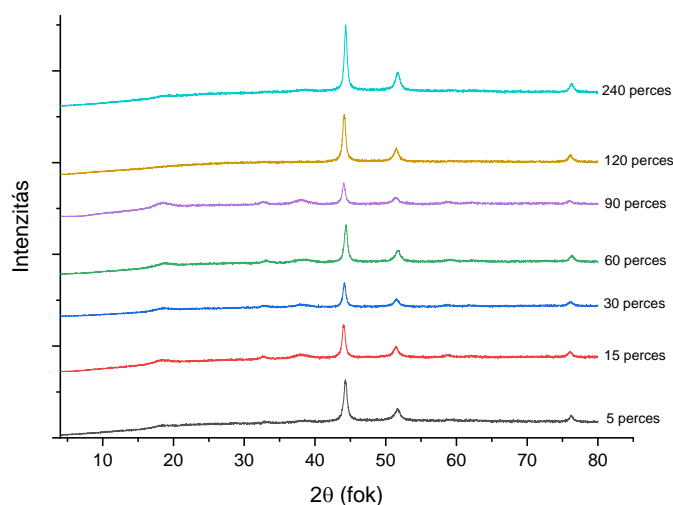
Az őrlési idő hatása a Ni(OH)_2 szerkezetére az 1. ábrán látható. Őrlés hatására a reflexiók egyre szélesebbek lettek, a primer részecskeméret változásának a 60 percig őrlött mintánál volt maximuma, ami mutathatja a részecskék aggregálódását, amit a sokszoros egymásnak, illetve a golyónak és a malom falának való ütközés, azaz az erős, ismételt mechanikai behatások okoznak. A primer részecskeméret 8 és 11 nm között változott.

1. ábra: A Ni(OH)_2 XRD diagramja az őrlési idő függvényében



A 2. ábrán látható diffraktogramon megjelennek a nikkelle jellemző reflexiók $44,4^\circ$, $51,7^\circ$ és $76,34^\circ$ 2θ értéknél. A nikkel-hidroxidnál említett aggregáció a nikkelt mintánál is felléphet, itt azonban nem látunk számottevő változást a részecskeméretben. A prekursor őrlésének hatását a nikkelt primer részecskeméretére a szélesedő reflexiók bizonyítják. A primer részecskeméret 16 és 21 nm között változott.

2. ábra: A Ni részecskék méretének változása a Ni(OH)₂ őrlési idejének függvényében

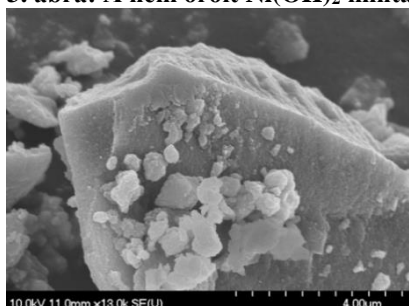


1. táblázat: A Ni(OH)₂ és Ni minták átlagos méreteloszlása

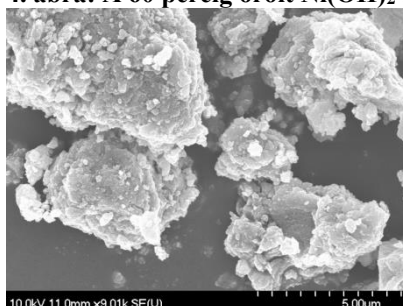
Őrlési idő (perc)	Átlagos részecskeméret	
	Ni(OH) ₂	Ni NP
0	780	830
5	290	320
15	400	280
30	410	280
60	370	240
90	420	310
120	370	280

Az 1. táblázat eredményei alapján jól látható, hogy az őrlés minden esetben, már 5 perc idő alatt is csökkentette az aggregálódás mértékét.

3. ábra: A nem őrlött Ni(OH)₂ minta SEM képe

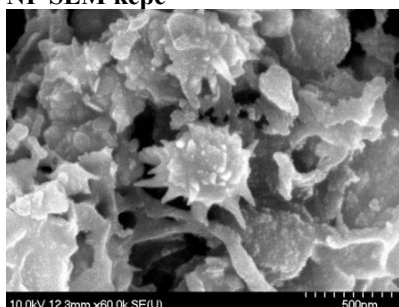
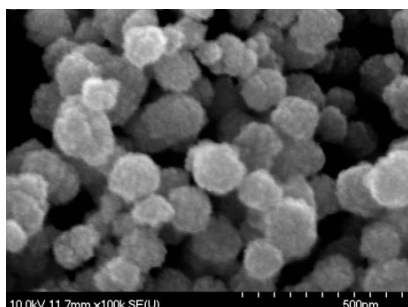


4. ábra: A 60 percig őrlött Ni(OH)₂ minta SEM képe



A SEM felvételeken jól látható az őrlés hatása. A őrletlen minta részecskéinek széle éles és hegyes, a míg őrlést követően már lekerekítettek, gömbölydedebbek a nikkél-hidroxid részecskék.

5. ábra: A nem őrlött prekursorból kapott Ni NP **6. ábra: 60 percig őrlött Ni(OH)₂ mintából előállított Ni NP SEM képe**



A nikkelt részecskék SEM képein jól látható a változás. Az őrlésen át nem esett prekursorból előállított nikkelt minta részecskéi gömbölyűek, míg a 60 percig őrlött prekursorból előállítottak lamellárisak, kissé kilapultak. Ez kiválóan mutatja, mekkora hatása van a prekursor őrlésének a redukálás utáni termék morfológiájára.

A katalitikus aktivitás

Az eddig elvégzett kísérletek alapján jól látszik, hogy a prekursor őrlésének számottevő hatása van a belőle előállított Ni nanorészecskék katalitikus aktivitására (2. táblázat). Ezek az eredmények összhangban vannak a DLS eredményekkel is, minél kisebb az aggregáció mértéke, azaz minél nagyobb a fajlagos felület, annál nagyobb a katalitikus aktivitás.

2. táblázat: A Ni nanorészecskék katalitikus aktivitása a prekursor őrlési idejének függvényében

Őrlés ideje(perc)	Hozam(%)
Katalizátor nélkül	3
0	12
5	36
30	75

Összefoglalás

Az elvégzett kísérletek és vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a nikkelt-hidroxid prekursor őrlése megfelelő módszer a belőle keletkező nikkelt nanorészecskék fizikai és kémiai tulajdonságainak befolyásolására. Az őrlés időtartama igen lényegesnek bizonyult a nikkelt katalitikus tulajdonságainak alakulásában. A nikkelt aggregációjának mértéke összefüggésben van a prekursoréval. Az is megállapítható, hogy a nikkelt-hidroxid részecskék aggregációja korrelál a katalizátor hatékonyságával, nevezetesen a nagyobb aggregáció kisebb katalitikus aktivitást jelent.

Irodalomjegyzék

- [1] X. Huang, I. El-Sayed, W. Qian, M. El-Sayed; *Journal of the American Chemical Society*, **2006** (128) 2115–2120
- [2] C.H. Chon, K.D. Kihm; *Applied Physical Letters*, **2005** (87) 153107–153110
- [3] A-H Lu, E. L. Salabas, F. Schüth; *Angewandte Chemie International Edition*, **2007** (46) 1222–1244
- [4] C. Dhand, N. Dwivedi, X. Jun Loh, A. Ng Jie Ying, N. K. Verma, R. W. Beuerman, R. Lakshminarayanan, S. Ramakrishna; *RSC Advances*, **2015** (5) 105003–105037
- [5] T. Tsuzuki, P. G. McCormick; *Journal of Materials Science*, **2004** (39) 5143–146
- [6] J.-L. Gardea-Torresdey, J. G. Parsons, E. Gomez, J. Peralta-Videa, H. E. Troiani, P. Santiago, M. Jose Yacaman; *Nano Letters*, **2002** (2) 397–401
- [7] Z.G. Wu, M. Munoz, O. Montero; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003** (259) 282–286
- [8] A. A. Ádám, M. Szabados, Á. Polyákovics, K. Musza, Z. Kónya, Á. Kukovecz, P. Sipos, I. Pálkó; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2019** (19) 453–458